



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 2/38, C09D 4/00, C08F 293/00, C09D 153/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39169
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10335		(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1999 (22.12.99)		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(30) Prioritätsdaten: 198 60 011.9 23. Dezember 1998 (23.12.98) DE 199 09 752.6 5. März 1999 (05.03.99) DE		(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; D-48165 Münster (DE). BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREMSER, Wolfgang [DE/DE]; Am Brook 10, D-48165 Münster (DE). STRICKMANN, Frank [DE/DE]; Südstrasse 25, D-48565 Steinfurt (DE). BENDIX, Maximilian [DE/DE]; Von-Steinfurtstrasse 20, D-59302 Oelde (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, D-55270 Ober-Olm (DE). RAETHER, Roman, Benedikt [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 27, D-67117 Limburgerhof (DE). CHRISTIE, David [AU/DE]; Nietscheschstrasse 11, D-68165 Mannheim (DE).		(73) Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: COATING AGENT			
(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL			
$\begin{array}{c} R_3 \quad & & R_1 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & C = C \\ & \diagup \quad \diagdown \\ R_4 & & R_2 \end{array} \quad (II)$			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a coating agent, containing at least one conversion product (A) and at least one suitable additive (C), (A) being produced according to a method comprising the following step (i): (iv) reacting a reaction mixture comprising at least one radically convertible monomer in radical conditions, (a) in the presence of at least one radical initiator and a compound (I) of formula (II) wherein R₁ to R₄ each represent, independently of each other, hydrogen, an unsubstituted or substituted alkyl radical, cycloalkyl radical or aralkyl radical or an unsubstituted or a substituted aromatic hydrocarbon radical, on the condition that at least two of R₁ to R₄ represent an unsubstituted or a substituted aromatic hydrocarbon radical, in an aqueous phase.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein Umsetzungsprodukt (A) und mindestens einen geeigneten Zusatzstoff (C), wobei (A) nach einem Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt: (iv) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I) der Formel (II), wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, in wäßriger Phase hergestellt wird.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschichtungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel enthaltend mindestens
10 ein Umsetzungsprodukt (A) hergestellt nach einem Verfahren umfassend die Re-
aktion unter radikalischen Bedingungen mindestens eines radikalisch umsetzbaren
Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer
Verbindung (I), wie nachstehend definiert, in wäßriger Phase, sowie Beschich-
tungsmittel enthaltend mindestens ein Polymer (B), wie hierin definiert, sowie
15 Beschichtungsmittel enthaltend gegebenenfalls (A) und/oder (B) als Dispersion.

Die WO 98/01478 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, bei
dem das umzusetzende Monomer, das insbesondere unter Vinylmonomeren und
ungesättigte Gruppen aufweisenden Säurederivaten, wie z.B. Anhydride, Ester
und Imide der (Meth)acrylsäure ausgewählt wird, in Gegenwart eines radikali-
schen Starters und einer Thiocarbonylthio-Verbindung als Kettenübertragungs-
20 mittel umgesetzt wird.

Die WO 92/13903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit
einem niedrigen Molekulargewicht durch Radikalkettenpolymerisation von einem
oder mehreren Monomeren in Gegenwart eines Gruppenübertragungsmittels, wie
25 darin definiert, das eine C-S-Doppelbindung aufweist. Ausweislich dieser Druck-
schrift wirken die dort beschriebenen, eine C-S-Doppelbindung aufweisenden
Verbindungen nicht nur als Kettenübertragungsmittel, sondern auch als Wachs-
tumsregler, so daß es gemäß dieser Druckschrift lediglich möglich ist, in Gegen-
wart dieser Verbindung Polymere mit niedrigem Molekulargewicht herzustellen.

Ein Verfahren zur Radikalkettenpolymerisation ungesättigter Monomere in wässrigem Medium und in Anwesenheit eines Makromonomers mit einer $-\text{CH}_2\text{C}(\text{X})=\text{CH}_2$ -Endgruppe, in der X wie darin definiert ist, wird in der WO 93/22351 beschrieben. Ausweislich der Beispiele dieser Anmeldung werden dort jeweils 5 verschiedene (Meth)acrylate bzw. (Meth)acrylsäure und ggf. Monomere wie Styrol unter Emulsions- oder Suspensionspolymerisations-Bedingungen umgesetzt.

Die WO 93/22355 betrifft ein Verfahren zur Herstellung vernetzbarer Polymere unter Verwendung eines Makromonomers wie in der WO 93/22351 beschrieben.

Die WO 96/15157 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung, in dem ein 10 Vinylmonomer, wie darin definiert, mit einem ebenfalls Vinyl-terminierten Makromonomer in Anwesenheit eines radikalischen Initiators umgesetzt wird.

Ferner betrifft die WO 98/37104 die Herstellung von bzgl. des Molekulargewichts kontrollierten Polymeren, u.a. solchen auf Acrylat-Basis, durch radikalische Polymerisation von entsprechenden Monomeren unter Verwendung eines darin näher definierten Kettenübertragungsmittels mit einer C-C-Doppelbindung und Resten, die diese Doppelbindung bzgl. der radikalischen Anlagerung von Monomeren aktivieren. 15

Eine Radikalkettenpolymerisation bzw. -copolymerisation mit einem ω -ungesättigten Oligo(methylmethacrylat) mit Ethylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat als Copolymere wird in einem wissenschaftlichen Artikel in J. Macromol., SCI.-CHEM., A 23 (7), 839-852 (1986) beschrieben. 20

Die Anwendung der dort beschriebenen Produkte als Beschichtungsmittel wird in diesen Druckschriften nicht erwähnt. 25

Die vorstehend beschriebenen Polymerstrukturen sind für Beschichtungsmittel von hohem Interesse, da mit solchen Polymeren die Eigenschaften der Beschichtungsmittel gezielt eingestellt werden können.

In Anbetracht dieses Standes der Technik und des Bedarfs an universell einsetzbaren Beschichtungsmitteln lag die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Beschichtungsmittelbestandteile bereitzustellen, die chemisch strukturierte Polymerisate enthalten, welche mit einfachen Polymerisationstechniken herstellbar sind.

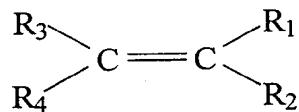
- 5 Insbesondere sollten die erfindungsgemäßen Polymerisate eine hohe Variabilität hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und des Molekulargewichts aufweisen.

Diese und weitere Aufgaben werden überraschenderweise durch das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthaltend

- 10 mindestens ein Umsetzungsprodukt (A) und
mindestens einen geeigneten Zusatzstoff (C),

wobei (A) nach einem Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:

- 15 (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemisches, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel



20

- wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

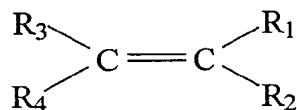
in wässriger Phase erhältlich ist,
gelöst.

Zur Herstellung des oben genannten Umsetzungsprodukts können alle radikalisch
umsetzbaren, Monomere als Monomer (a) eingesetzt werden. Vorzugsweise wer-
den als Monomer (a) solche radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Verbin-
dungen eingesetzt, die eine hydrophile Gruppe, wie z.B. eine Carboxylgruppe
umfassen. Weiter bevorzugt handelt es sich bei den Monomeren (a) um hydro-
phile, radikalisch homo- oder copolymerisierbare Monomere, d.h. um Monomere,
deren Löslichkeit in Wasser höher als die von Styrol ist. Selbstverständlich kön-
nen auch Gemische verschiedener hydrophiler Monomere, sowie Gemische aus
mindestens einem hydrophilen Monomer und mindestens einem hydrophoben
Monomer im Reaktionsgemisch gemäß Stufe (i) vorhanden sein. Im einzelnen
sind als Monomere (a) zu nennen:
Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat (alle Isomere), Butyl-
methacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat,
Methacrylsäure, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Methacrylnitril, alpha-
Methylstyrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat (alle Isomere), Bu-
tylacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Acrylsäure, Ben-
zylacrylat, Phenylacrylat, Acrylnitril, Styrol, funktionalisierte Methacrylate;
Acrylsäuren und Styrole, ausgewählt unter Glycidylmethacrylat, 2-
Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (alle Isomere), Hydroxy-
butylmethacrylat (alle Isomere), Diethylaminoethylmethacrylat, Triethylengly-
colmethacrylat, Itaconanhdyrid, Itaconsäure, Glycidylacrylat, 2-
Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylacrylat
(alle Isomere), Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid,
N-tert.-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-
Methylolmethacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-
Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoësäure
(alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoësäure
(alle Isomere), Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), para-

methylstyrol, p-Vinylbenzolsulfonsäure, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat, Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat, Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilylpropylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilylpropylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxysilylpropylacrylat, Vinylacetat und Vinylbutyrat, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid, sowie Gemische vorstehend genannter Monomere.

Vorzugsweise finden als ein erstes Monomer (a') Acryl- oder Methacrylsäure, ein C₁- bis C₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, ein substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder ein Gemisch aus diesem ersten Monomer (a') mit mindestens einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (a) Verwendung.

Weiterhin wird bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts (A) eine Verbindung (I) der Formel



verwendet, wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, wobei es erfindungsgemäß erforderlich ist, daß mindestens zwei der R_i

bis R₄ einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen.

Auch hier sind prinzipiell alle Verbindungen der o.g. Formel erfindungsgemäß einsetzbar. Vorzugsweise werden als Verbindung (I) Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 5 4,4-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(amino-benzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, weiter bevorzugt Diphenylethylen eingesetzt. Weiterhin können substituierte Diphenylethylene, die entweder an einem oder beiden aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, wie z.B. 10 tert.-Butyl-, Benzyl- oder CN-Gruppen substituiert sind, oder ein Alkoxydiphenylethylen, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy- oder tert.-Butyloxydiphenylethylen, analoge Thio- oder Aminverbindungen, eingesetzt werden.

Darüber hinaus wird das Umsetzungsprodukt (A) durch Umsetzung in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators hergestellt, wobei hier oxidierende radikalische Initiatoren bevorzugt sind. Vorzugsweise sollte der Initiator wasserlöslich sein. Im allgemeinen können jedoch alle bei der Radikalkettenpolymerisation herkömmlicherweise verwendeten Azo- und/oder Peroxo-Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind in der WO 98/01478 auf S. 10, Z. 17-34 beschrieben, die diesbezüglich volumnäßiglich in den Kontext der vorliegenden 15 Anmeldung aufgenommen wird. Vorzugsweise werden oxidierende radikalische Initiatoren, wie z.B. Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat, oder eine Kombination eines herkömmlichen, d.h. eines nicht oxidierenden Initiators mit H₂O₂, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts wird eine vergleichsweise große Menge an radikalischem Initiator zugegeben, 25 wobei der Anteil an radikalischem Initiator am Reaktionsgemisch vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Monomers (a) und des Initiators, beträgt. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis Initiator zu Verbindung (I) 3:1 bis 1:3, weiter bevorzugt 2:1 30 bis 1:2, und insbesondere 1,5:1 bis 1:1,5.

Die oben beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) wird in wässriger Phase, wobei hier Wasser oder Gemische von Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, wie z.B. THF und Ethanol bevorzugt sind, durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich die Umsetzung in Gegenwart eines Gemisches aus Wasser und einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. einem aromatischen Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, durchzuführen.

In einer weiteren Ausführungsform wird die obige Reaktion gemäß Stufe (i) in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Dabei sind als niedermolekulare Basen prinzipiell alle niedermolekularen Basen zu verwenden, wobei NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon bevorzugt und Ammoniak und Di- und Triethanol besonders bevorzugt sind.

Die Temperatur bei der Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur der Monomeren durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Temperaturbereich von 50 bis 150 °C, weiter bevorzugt 70 bis 120 °C und insbesondere 80 bis 110 °C gewählt wird.

Obwohl bzgl. der Molekulargewichtsverteilung keinerlei Beschränkungen existieren, kann in der Reaktion gemäß (i) ein Umsetzungsprodukt erhalten werden, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise ≤ 3 , weiter bevorzugt ≤ 2 , insbesondere $\leq 1,5$ und in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ besitzt. Die Molekulargewichte des Umsetzungsprodukts (A) sind durch die Wahl der Verhältnisse Monomere (a) zu Verbindungen (I) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Verbindung (I) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Verbindung (I) ist, desto geringer das erhaltene Molekulargewicht.

Die Umsetzung gemäß Stufe (i) kann auch in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt werden.

Das in der Reaktion gemäß (i) erhaltene Umsetzungsprodukt, das in der Regel in Form eines wässrigen Gemischs anfällt, kann dabei direkt als Dispersion weiter verarbeitet werden, oder aber bevorzugt als Makroinitiator für die weitere Umsetzung gemäß Stufe (ii), wie weiter unten hierin definiert, eingesetzt werden. Ferner
5 ist es möglich, das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) als Feststoff zu isolieren und dann weiter umzusetzen.

Dabei kann in der Umsetzung gemäß Stufe (ii) mindestens ein frei wählbares, radikalisch homo- oder copolymerisierbares Monomer (b) umgesetzt werden. Dabei kann Monomer (b) gleich oder verschieden sein vom in der Stufe (i) eingesetzten Monomer (a). Die Auswahl des Monomers (b) erfolgt prinzipiell nach der gewünschten Struktur des in Stufe (ii) hergestellten Polymers und damit in Abhängigkeit von der angestrebten Verwendung dieses Polymers.
10

Im einzelnen sind folgenden, vorzugsweise einzusetzende Monomere (b) zu nennen:

15 Monomere (b) werden vorzugsweise ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalzen und/oder Ammoniumsalzen, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinylessigsäure, weiterhin monoethylenisch ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, deren Halbester, Anhydride, Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid; weiterhin Sulfonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise
20 Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acyl-amido-2-methylpropansulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester oder Methacrylsäure-3-sulfopropylester, weiterhin Phosphonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidoethylpropanphosphonsäure, C₁- bis C₂₀-Alkyl- und Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, beispielsweise
25 Methylacrylat, Ethylacrylat, N-Butylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäure-
30

diethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat, weiterhin (Meth)acrylester von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen, die mit 2 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen hiervon umgesetzt sind; weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, beispielsweise Acrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylamidoglykolsäure; weiterhin Alkylamidoalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat; weiterhin Vinylester, Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, wobei diese nach der Polymerisation auch verseift vorliegen können; weiterhin N-Vinylverbindungen, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; weiterhin Vinylether von C₁- bis C₁₈-Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, Styrol oder dessen Derivate wie alpha-Methylstyrol, Inden, Dicyclopentadien.

Monomere, die Amino- oder Iminogruppen wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Allylamin, Monomere, die quaternäre Ammoniumgruppen tragen, wie z.B. vorliegend als Salze, wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure erhalten werden, oder in quaternisierter Form (Beispiele geeigneter Quaternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat-hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methylchlorid, Dimethylami-

noethylaminopropylmethacrylamid-methylsulfat, Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze; Monomere, bei denen die Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen erst nach der Polymerisation und anschließender Hydrolyse freigesetzt werden, wie beispielsweise N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid.

- 5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Beschichtungsmittel, das neben mindestens einem geeigneten Zusatzstoff (C) ein Polymer (B) enthält, das erhältlich ist durch ein Verfahren umfassend:

10 Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart mindestens einem radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).

Die Umsetzung gemäß Stufe (ii) wird prinzipiell nach den üblichen Bedingungen für eine radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei geeignete Lösungsmittel anwesend sein können.

15 Dabei können die Stufen (i) und (ii) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt voneinander durchgeführt werden, wobei dann selbstverständlich zunächst Stufe (i) und anschließend Stufe (ii) durchgeführt wird. Darüber hinaus können jedoch die Stufen (i) und (ii) auch in einem Reaktor nacheinander, d.h. zunächst wird die Verbindung der Formel (I) mit mindestens einem Monomer (a) vollständig oder teilweise in Abhängigkeit 20 von der gewünschten Anwendung bzw. der gewünschten Eigenschaften, umgesetzt und anschließend mindestens ein Monomer (b) zugegeben und radikalisch polymerisiert oder aber von Anfang an ein Monomerengemisch umfassend mindestens ein Monomer (a) und mindestens ein Monomer (b) eingesetzt und mit der Verbindung (I) zur Reaktion gebracht. Dabei wird angenommen, daß die Verbindung (I) zunächst mit dem mindestens einen Monomeren (a) reagiert und anschließend das daraus gebildete Umsetzungsprodukt (A) oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem Monomeren (b) reagiert.

25 Je nach Reaktionsführung ist es dabei erfindungsgemäß möglich, an den Endgruppen funktionalisierte Polymere, Block- oder Multiblock- sowie Gradien-

ten(Co)Polymere, sternförmige Polymere, Ppropf-Copolymere und verzweigte (Co)Polymere als Beschichtungsmittelbestandteile herzustellen.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Beschichtungsmittel enthaltend ein wäßriges Gemisch, umfassend das Umsetzungsprodukt (A) oder

5 das Polymer (B) oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

Das Umsetzungsprodukt (A) bzw. das Polymer (B) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon können entsprechend der Verwendung als Beschichtungsmittelbestandteil in hierfür geeigneter Form, insbesondere als Polymerdispersionen, verwendet werden.

- 10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten entsprechend ihrem Einsatzgebiet geeignete Zusatzstoffe (C) wie Polymere, insbesondere Vernetzer, Katalysatoren für die Vernetzung, Initiatoren, insbesondere Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe, Rheologiehilfsmittel, Netz- und Dispergiermittel, Entschäumer, Haftvermittler, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Mattierungsmittel, Verlaufmittel, Filmbilbehilfsmittel, Trockenstoffe, Hautverhinderungsmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Biozide, Flammenschutzmittel, Polymerisationsinhibitoren, insbesondere Photoinhibitoren oder Weichmacher, wie sie beispielsweise auf dem Kunststoff- oder Lacksektor üblich und bekannt sind. Die 15 Auswahl der Zusatzstoffe richtet sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil des Beschichtungsmittels und dessen Verwendungszweck.
- 20

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können mit den bekannten Methoden der Applikation flüssiger Phasen wie Tauchen, Spritzen, Rakeln, Streichen, Aufwalzen (Roller Coating) oder Gießen in Form eines flüssigen Vorhangs aufgetragen werden. Beispiele geeigneter Unterlagen sind Filme, Folien, Fasern, Bleche, Gewebe oder Formteile, insbesondere Automobilkarosseriebauteile, aus Metall, Glas, Holz, Papier, Kunststoff, Leder, mineralische Untergründe oder Verbundmaterialien hieraus. Diese Unterlagen können beim Auftrag statisch ruhen 25 oder bewegt werden wie etwa beim Coil Coating-Verfahren.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Pulverform, insbesondere bei der Pulverlackierung, zur Anwendung kommen.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Bestandteile von mehrschichtigen Lackaufbauten sein, wie sie beispielsweise bei der Automobil-Serienlackierung, der Automobil-Reparaturlackierung, der Kunststofflackierung, der Industrielackierung, dem Container Coating, dem Coil Coating-Verfahren oder der Möbellackierung anzutreffen sind.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden.

10

Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß wurden 52,56 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90 °C drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig zudosiert. Zulauf 1 bestand aus 10,18 g Acrylsäure, 18,35 g Methylmethacrylat und 1,49 g Diphenylethylen. Als Zulauf 2 wurden 9,9 g einer 25 gew.-%igen Ammoniak-Lösung zugegeben. Zulauf 3 bestand aus einer Lösung von 2,25 g Ammoniumperoxodisulfat in 5,25 g VE-Wasser. Zuläufe I und II wurden innerhalb von 1 Stunde zudosiert, Zulauf III wurde innerhalb von 1,25 Stunden zudosiert. Nach Beenden der Zugabe schloß sich eine 4-stündige Nachpolymerisationsphase unter Kühlung an. Die erhaltene micellare Lösung wies einen Festkörpergehalt von 33 Gew.-% auf.

Beispiel 2

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 12,66 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g Methylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

Beispiel 3

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 12,66 g Hydroxypropylmethacrylat und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

Beispiel 4

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Vinylacetat, 12,66 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g 2-Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

Beispiel 5

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 3,94 g Isobutoxymethylmethacrylat, 8,72 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

Beispiel 6

In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 528,7 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90° drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert.
5 Zulauf I bestand aus 106,2 g MA-13, 378,1 g n-Butylmethacrylat, 159,3 g Styrol, 54,5 g Acrylsäure, 332,4 g Methylmethacrylat und 31,9 g Diphenylethylen. Zu-
lauf II war eine Lösung von 42,5 g Ammoniumperoxodisulfat in 170 g VE-
Wasser. Zulauf III enthielt 51,61 g Dimethylethanolamin. Nach beendeter Zugabe
10 schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90 °C an. Nach dem
Abkühlen erhielt man eine weiße Dispersion, die einen pH-Wert von 5,5, einen
Feststoffgehalt (60 Minuten, 130 °C) von 41 %, eine alkoholisch bestimmte Säu-
rezahl von 58 mg KOH/g Substanz und eine Viskosität von 0,9 dPas (23 °C, Ke-
gel/Platte) aufwies. Das Molekulargewicht wurde mittels GPC gegen Polystyrol
15 als Standard bestimmt und betrug M_n 4406 g/mol, M_w 8603 g/mol, Polydispersität
1,95.

MA-13: Methacrylsäureester 13.0 Röhm

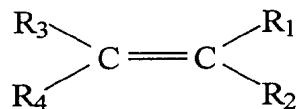
Beispiel 7

20 Die gemäß Beispiel 1 bis 6 erhaltenen Dispersionen werden mit einem Rakel auf
Glasplatten mit einer Trockenfilmdicke von ca. 50 bis 100 µm aufgetragen und
bei Temperaturen zwischen RT und 130 °C getrocknet. Man erhält in allen Fällen
transparente, hochglänzende, glatte Filme. Die Filme gemäß den Beispielen 2 bis
5 weisen zusätzlich eine hohe Wasserfestigkeit auf.

Patentansprüche

5 1. Beschichtungsmittel, enthaltend
mindestens ein Umsetzungsprodukt (A) und
mindestens einen geeigneten Zusatzstoff (C),
wobei (A) nach einem Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:

10 (ii) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsge-
mischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Mono-
mers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators
sowie einer Verbindung (I), der Formel



15

wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasser-
stoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Al-
kylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten
oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasser-
stoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei
20 der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituier-
ten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

20

in wässriger Phase,

25

erhältlich ist.

2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, wobei die Reaktion (i) in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt wird.
3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei der radikalische Initiator ein oxidierender radikalischer Initiator ist.
5
4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Anteil von radikalischem Initiator zu dem mindestens einen Monomer (a) 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Initiators und des Monomers (a), beträgt.
10
5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Verbindung (I) Diphenylethylen, ein Alkoxydiphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4-Vinylidenbis(N,N-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(1-aminobenzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
15
6. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Monomer (a) ein hydrophiles Monomer, ein Gemisch umfassend mindestens zwei hydrophile Monomere oder ein Gemisch umfassend mindestens ein hydrophiles und mindestens ein hydrophobes Monomer eingesetzt wird.
20
7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Reaktionsgemisch als ein erstes Monomer (a) Acryl- oder Methacrylsäure, ein C₁- bis C₄-Alkyl- oder -hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, ein substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder ein Gemisch aus diesem ersten Monomer (a) mit mindestens einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer umfaßt.
25

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die niedermolekulare Base NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

5

9. Beschichtungsmittel, enthaltend ein Umsetzungsprodukt (A) gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, mindestens einen geeigneten Zusatzstoff (C) und mindestens ein Polymer (B) erhältlich durch

10

(iii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).

15

10. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend das Umsetzungsprodukt (A) und/oder das Polymer (B) als Dispersion.

11. Verfahren zur Beschichtung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 verwendet wird.

20

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel Bestandteil eines Mehrschichtaufbaus ist.

25

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung vernetzbare Bestandteile enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT / EP 99/10335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER :

IPC 7: C08F 2/38 C09D 4/00 C08F 293/00 C09D 153/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7: C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 13792 A (COMMW SCIENT IND RES ORG; DU PONT (US); RIZZARDO ENZIO (AU); THANG) 17 April 1997 (17.04.97) Claim 11; Compound (Ij); Examples 7, 9; Page 3, Line 5-Page 6, Line 1; Page 21, Line 4; Page 1, Line 17-26; Page 7, Line 5-30; Page 12, Line 21-25; Page 8, Line 9-Page 12, Line 16	1-4 6-11,13
X	WO 93 22351 A (DU PONT) 11 November 1993 (11.11.93) cited in the application	1-4, 6-8, 10,11,13
Y	Claim 24; Page 3, Line 12-33; Page 5, Line 23-30; Page 4, Line 26-31; Page 12, Line 21-Page 13, Line 24; Page 9, Line 16-Page 11, Line 2 Page 8, Line 8,9	9
X	EP 0 597 747 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 May 1994 (18.05.94) Page 4, Line 30; Page 1, Line 41-56; Page 3, Line 24-33; Page 4, Line 6-11; Page 4, Line 29-32	1,3,4,6, 7,10,11, 13
Y		9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
6 March 2000 (06.03.00)

Date of mailing of the international search report
16 March 2000 (16.03.00)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/EP 99/10335

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 22355 A (DU PONT), 11 November 1993 (11.11.93) Cited in the application Claim 67; Page 5, Line 30-Page 6, Line 4; Page 4, Line 34-Page 5, Line 15; Page 3, Line 20-Page 4, Line 5; Page 12, Line 27-Page 13, Line 30; Page 10, Line 27-Page 11, Line 6; Page 32, Line 6	1-4, 6-8, 10, 11, 13
Y	WO 96 15157 A (DU PONT; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 May 1996 (23.05.96) Page 1, Line 29 - Page 4, Line 10; Examples 1-9 Claims 1-10	9
Y	EP 0 218 436 A (DU PONT) 15 April 1987 (15.04.87) Claims 1-5 Page 6, Line 8	9
A	EP 0 732 359 A (BASF AG) 18 September 1996 (18.09.96) Abstract	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10335

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9713792	A 17-04-1997	AU 7079896	A	30-04-1997	
		BR 9611112	A	13-07-1999	
		CN 1198749	A	11-11-1998	
		EP 0853634	A	22-07-1998	
		JP 11513429	T	16-11-1999	
		PL 326029	A	17-08-1998	
WO 9322351	A 11-11-1993	US 5264530	A	23-11-1993	
		AU 673173	B	31-10-1996	
		AU 4230993	A	29-11-1993	
		AU 4231093	A	29-11-1993	
		BR 9306411	A	15-09-1998	
		BR 9306420	A	15-09-1998	
		CA 2134868	A	11-11-1993	
		CA 2134870	A	11-11-1993	
		EP 0638097	A	15-02-1995	
		IL 105457	A	18-06-1996	
		JP 2897846	B	31-05-1999	
		JP 7506392	T	13-07-1995	
		JP 7506393	T	13-07-1995	
		KR 161999	B	15-01-1999	
		NZ 252517	A	25-06-1996	
		NZ 252518	A	26-07-1996	
		WO 9322355	A	11-11-1993	
		US 5371151	A	06-12-1994	
		US 5362826	A	08-11-1994	
EP 0597747	A 18-05-1994	FR 2697840	A	13-05-1994	
		AT 133940	T	15-02-1996	
		DE 69301524	D	21-03-1996	
		DE 69301524	T	19-09-1996	
		DK 597747	T	11-03-1996	
		ES 2084470	T	01-05-1996	
		FI 934953	A	11-05-1994	
		GR 3019701	T	31-07-1996	
		US 5395903	A	07-03-1995	
WO 9322355	A 11-11-1993	US 5264530	A	23-11-1993	
		AU 673173	B	31-10-1996	
		AU 4230993	A	29-11-1993	
		AU 4231093	A	29-11-1993	
		BR 9306411	A	15-09-1998	
		BR 9306420	A	15-09-1998	
		CA 2134868	A	11-11-1993	
		CA 2134870	A	11-11-1993	
		EP 0638097	A	15-02-1995	
		IL 105457	A	18-06-1996	
		JP 2897846	B	31-05-1999	
		JP 7506392	T	13-07-1995	
		JP 7506393	T	13-07-1995	
		KR 161999	B	15-01-1999	
		NZ 252517	A	25-06-1996	
		NZ 252518	A	26-07-1996	
		WO 9322351	A	11-11-1993	
		US 5371151	A	06-12-1994	
		US 5362826	A	08-11-1994	
		IL 105650	A	16-10-1996	
		MX 9302988	A	01-12-1993	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal ref Application No

PCT/EP 99/10335

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9322355	A	US	5773534 A	30-06-1998
WO 9615157	A	23-05-1996	AU 4103596 A BR 9510336 A CA 2205030 A EP 0791016 A JP 10508885 T	06-06-1996 02-06-1998 23-05-1996 27-08-1997 02-09-1998
EP 0218436	A	15-04-1987	US 4656226 A AT 69057 T AU 584848 B AU 6325986 A BR 8604644 A CA 1247272 A DE 3682251 A DK 463086 A ES 2002014 A HK 28192 A JP 1958714 C JP 6092473 B JP 62081459 A KR 9508518 B MX 164882 B NO 863873 A,B, SG 101791 G ZA 8607454 A	07-04-1987 15-11-1991 01-06-1989 02-04-1987 09-06-1987 20-12-1988 05-12-1991 31-03-1987 01-07-1988 24-04-1992 10-08-1995 16-11-1994 14-04-1987 31-07-1995 29-09-1992 31-03-1987 17-01-1992 25-05-1988
EP 0732359	A	18-09-1996	DE 19508935 A JP 8311279 A	19-09-1996 26-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Albenzischen

PCT/EP 99/10335

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F2/38 C09D4/00 C08F293/00 C09D153/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräfiziert (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfiziert gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 13792 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ;DU PONT (US); RIZZARDO ENZIO (AU); THANG) 17. April 1997 (1997-04-17) * Anspruch 11 ;Verbindung (Ij) ;Beispiele 7, 9 ;Seite 3, Zeile 5-Seite 6, Zeile 1 ;Seite 21, Zeile 4 ;Seite 1, Zeile 17-26 ;Seite 7, Zeile 5-30 ;Seite 12, Zeile 21-25;Seite 8, Zeile 9-Seite 12, Zeile 16*	1-4, 6-11, 13
X	WO 93 22351 A (DU PONT) 11. November 1993 (1993-11-11) in der Anmeldung erwähnt * Anspruch 24 ;Seite 3, Zeile 12-33 ;Seite 5, Zeile 23-30 ;Seite 4, Zeile 26-31 ;Seite 12, Zeile 21-Seite 13, Zeile 24 ; Seite 9, Zeile 16-Seite 11, Zeile 2 * Seite 8, Zeile 8, 9	1-4, 6-8, 10, 11, 13
Y		9
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetragen)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

6. März 2000

16/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 99/10335

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 597 747 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18. Mai 1994 (1994-05-18)	1,3,4,6, 7,10,11, 13 9
Y	* Seite 4, Zeile 30 ; Seite 1, Zeile 41-56 ; Seite 3, Zeile 24-33 ; Seite 4, Zeile 6-11 ; Seite 4, Zeile 29-32 *	
X	WO 93 22355 A (DU PONT) 11. November 1993 (1993-11-11) in der Anmeldung erwähnt * Anspruch 67 ;Seite 5,Zeile 30-Seite 6,Zeile 4 ;Seite 4,Zeile 34-Seite 5,Zeile 15 ; Seite 3,Zeile 20-Seite 4,Zeile 5 ;Seite 12,Zeile 27-Seite 13,Zeile 30 ; Seite 10,Zeile 27-Seite 11,Zeile 6 * Seite 32, Zeile 6	1-4,6-8, 10,11,13
Y	WO 96 15157 A (DU PONT ;COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23. Mai 1996 (1996-05-23) * Seite 1, Zeile 29 - Seite 4, Zeile 10 ; Beispiele 1-9 * Ansprüche 1-10	9
Y	EP 0 218 436 A (DU PONT) 15. April 1987 (1987-04-15) * Ansprüche 1-5 * Seite 6, Zeile 8	9
A	EP 0 732 359 A (BASF AG) 18. September 1996 (1996-09-18) Zusammenfassung	5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen	Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 99/10335	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9713792 A	17-04-1997	AU BR CN EP JP PL	7079896 A 9611112 A 1198749 A 0853634 A 11513429 T 326029 A	30-04-1997 13-07-1999 11-11-1998 22-07-1998 16-11-1999 17-08-1998
WO 9322351 A	11-11-1993	US AU AU AU BR BR CA CA EP IL JP JP JP KR NZ NZ WO US US	5264530 A 673173 B 4230993 A 4231093 A 9306411 A 9306420 A 2134868 A 2134870 A 0638097 A 105457 A 2897846 B 7506392 T 7506393 T 161999 B 252517 A 252518 A 9322355 A 5371151 A 5362826 A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994
EP 0597747 A	18-05-1994	FR AT DE DE DK ES FI GR US	2697840 A 133940 T 69301524 D 69301524 T 597747 T 2084470 T 934953 A 3019701 T 5395903 A	13-05-1994 15-02-1996 21-03-1996 19-09-1996 11-03-1996 01-05-1996 11-05-1994 31-07-1996 07-03-1995
WO 9322355 A	11-11-1993	US AU AU AU BR BR CA CA EP IL JP JP JP KR NZ NZ WO US US IL MX	5264530 A 673173 B 4230993 A 4231093 A 9306411 A 9306420 A 2134868 A 2134870 A 0638097 A 105457 A 2897846 B 7506392 T 7506393 T 161999 B 252517 A 252518 A 9322351 A 5371151 A 5362826 A 105650 A 9302988 A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994 16-10-1996 01-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat.	des Aktenzeichen
PCT/EP	99/10335

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9322355 A		US	5773534 A	30-06-1998
WO 9615157 A	23-05-1996	AU	4103596 A	06-06-1996
		BR	9510336 A	02-06-1998
		CA	2205030 A	23-05-1996
		EP	0791016 A	27-08-1997
		JP	10508885 T	02-09-1998
EP 0218436 A	15-04-1987	US	4656226 A	07-04-1987
		AT	69057 T	15-11-1991
		AU	584848 B	01-06-1989
		AU	6325986 A	02-04-1987
		BR	8604644 A	09-06-1987
		CA	1247272 A	20-12-1988
		DE	3682251 A	05-12-1991
		DK	463086 A	31-03-1987
		ES	2002014 A	01-07-1988
		HK	28192 A	24-04-1992
		JP	1958714 C	10-08-1995
		JP	6092473 B	16-11-1994
		JP	62081459 A	14-04-1987
		KR	9508518 B	31-07-1995
		MX	164882 B	29-09-1992
		NO	863873 A, B,	31-03-1987
		SG	101791 G	17-01-1992
		ZA	8607454 A	25-05-1988
EP 0732359 A	18-09-1996	DE	19508935 A	19-09-1996
		JP	8311279 A	26-11-1996